

Die Cyansäuregruppe bleibt so in ihrem Zusammenhang und das verschiedene Verhalten der beiden Wasserstoffatome<sup>1)</sup> wird durch die verschiedene Sättigung der zugehörigen Stickstoffatome genügend erklärt.

Basel, den 3. März 1876.

**106. E. Schunk und H. Roemer: Ueber Anthraflavinsäure und Isoanthraflavinsäure.**

(Eingegangen am 6. März; vorgetragen in d. Sitzung von Hrn. Oppenheim.)

In einer vorläufigen Mittheilung auf Seite 1628 des vorigen Jahrgangs dieser Berichte beschrieben wir kurz eine neue, mit Anthraflavinsäure isomere Säure. Wir theilen heut Näheres über Gewinnung, Eigenschaften und Derivate mit. Wir wollen ihr den Namen Isoanthraflavinsäure geben<sup>2)</sup>.

Ferner fügen wir die Resultate einer erneuten Untersuchung der Anthraflavinsäure bei.

**Darstellung.**

Das zu unserer Untersuchung dienende Material war von Herrn Perkin durch Behandlung eines Rohalizarins (man wendete damals zu dessen Darstellung hauptsächlich Dianthrachinonsulfosäure an) mit Kalkwasser und Fällen des gewonnenen roth gefärbten Auszuges mit Salzsäure dargestellt worden.

Durch Lösen in verdünnter Natronlauge schieden wir etwas Anthrachinon ab. Das Filtrat gab mit Salzsäure versetzt einen gelben, gallertartigen Niederschlag, der sich zum Theil, wie schon erwähnt, in kaltem Barytwasser löste. Die Lösung ist von blutrother Farbe, Säuren lassen aus derselben zunächst eine grüne, dann gelbe Gallerte ausfallen. Dieselbe liefert durch mehrmaliges Umkristallisiren aus Alkohol eine in langen, gelben Nadeln krystallisirende Substanz.

Zuweilen erhielten wir goldgelbe, glänzende Blättchen, besonders aus den ersten Auszügen mit Barytwasser. Bei nochmaligem Umkristallisiren liefern diese jedoch die vorher erwähnten Nadeln. Es gelang uns nicht ein so krystallisiertes Produkt wieder in Blättchen krystallisiren zu lassen.

Die bei 150° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

<sup>1)</sup> s. Menschutkin, Ann. 172, S. 75.

<sup>2)</sup> Wir glauben die Herren E. Ullrich und H. v. Perger fast misszuverstehen, wenn sie sich die Entdeckung eines Körpers zu wahren beanspruchen, welchen wir im December vorigen Jahres in diesen Berichten beschrieben, und über den sie vorher Nichts veröffentlicht haben. Erst jetzt, in dem vorigen Heft 1876, p. 131, dieser Berichte, lassen sie uns nur den Namen wissen, den sie diesem Körper gegeben haben.

	Gefunden.				Berechnet für $C_{14}H_8O_4$ .	
	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	69.79	69.48	69.89	69.85	69.94	70.00
H	3.62	3.48	3.71	3.75	3.74	3.33

Die zur Analyse III. gebrauchte Substanz war aus der Mutterlauge der zu No. I. verwendeten Krystalle gewonnen worden.

Die Substanz für Analyse II. war längere Zeit bei  $180^{\circ}$  getrocknet, die für Analyse IV. war eine aus den letzten Mutterlaugen. Sie bestand aus braun gefärbten Nadeln.

Wie schon in der vorläufigen Mittheilung erwähnt, krystallisiert die Isoanthraflavinsäure mit Wasser. Ein Theil desselben geht beim Stehen über Schwefelsäure, wenn auch nur sehr langsam fort. Die Krystalle behalten aber noch ihren Glanz, den sie erst bei  $120^{\circ}$  verlieren. Wir bestimmten den Verlust den ein Specimen der Säure beim Trocknen bei  $150^{\circ}$  erfuhr, nachdem dasselbe durch vierzehntägiges Stehen über Schwefelsäure ein constantes Gewicht erlangt hatte und fanden denselben zu:

I.	II.
6.69 pCt.	6.60 pCt.

$C_{14}H_8O_4 \cdot H_2O - H_2O$  würde eine Gewichtsabnahme von 6.97 pCt. erfordern.

#### Barium- und Atomgewichtsbestimmung.

Das Barytsalz ist in Wasser sehr leicht löslich. Es krystallisiert, wenn auch schwierig, in dunkelrothen, glänzenden Nadeln, beim Stehen an der Luft wird es leicht zersetzt, beim Trocknen bei  $150^{\circ}$  verliert es sein Krystallwasser.

Das in Wasser gelöste Salz wurde mit Salzsäure zersetzt, und die abgeschiedene Isoanthraflavinsäure auf ein gewogenes Filter gebracht. Im Filtrat wurde der Baryt bestimmt.

	Gefunden.	Die Formel $C_{14}H_6BaO_4$ erfordert.
Isoanthroflavinsäure	63.31 pCt.	64.00
Barium	35.86	36.53

#### Anthraflavinsäure und Bariumsalz derselben.

Der oben erwähnte, in kaltem Barytwasser unlösliche Theil unserer Substanz bestand aus Anthraflavinsäure. Bei der Analyse wurde gefunden:

	Berechnet für $C_{14}H_8O_4$ .	
C	69.86	70.00
H	3.60	3.33.

Das Barytsalz ist in Wasser schwer löslich, gleicht aber im Aussehen dem der Isoanthraflavinsäure. Bei längerem Stehen an der Luft wird es zersetzt. Es verliert beim Trocknen über Schwefelsäure viel

Wasser, ebenso seinen Glanz, auch die Farbe wird heller. Bei einer Temperatur von 150—180° gehen die letzten zwei Moleküle Wasser fort.

Der Verlust wurde zu

4.66 pCt.

gefunden.  $C_{14} H_6 Ba O_4 \cdot 2 H_2 O \cdots 2 H_2 O$  verlangt einen Verlust von

4.58 pCt.

Die Analyse des wasserfreien Salzes gab:

	Gefunden.			Berechnet für $C_{14} H_6 Ba O_4$ .
	I.	II.	III.	
C	44.59	44.76	44.37	44.80
H	2.16	2.36	2.14	1.60
Ba	36.49	36.22	35.78	36.53.

Das zur Analyse III. gebrauchte Salz hatte einen Tag an der Luft gelegen, woraus sich der zu niedrig gefundene Bariumgehalt erklärt.

Diese Resultate stimmen mit den von Perkin<sup>1)</sup> gefundenen nicht ganz überein. Derselbe findet die Zusammensetzung des bei 180° getrockneten Salzes zu  $2 C_{14} H_6 Ba O_4 \cdot H_2 O$ .

#### Eigenschaften.

Isoanthraflavinsäure.	Anthraflavinsäure.
Krystallisiert aus wässrigem Alkohol mit Krystallwasser.	Krystallisiert ohne Wasser.
Schmelzpunkt über 330°.	Ebenso.
In Eisessig schwerer löslich als in Alkohol.	Ebenso.
In Benzol, Chloroform, und Aether fast unlöslich.	Ebenso.
In concentrirter, heißer Schwefelsäure mit tiefrother Farbe löslich.	In concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich.
Leicht löslich in kaltem Barytwasser.	Unlöslich in kaltem Barytwasser.
Leicht löslich in Kalkwasser.	Schwer löslich in kaltem Kalkwasser, noch schwerer, fast unlöslich in heißem.
Aus wässriger Lösung des Barytsalzes scheidet Kohlensäure die freie Isoanthraflavinsäure ab. Beim Kochen bildet sich jedoch wieder das Salz.	Ebenso.
Löslich in alkoholischem Bleiacetat.	Ebenso.

<sup>1)</sup> Journ. of Chem. Soc. XXIV, pag. 1111.

## Isoanthraflavinsäure.

Die Lösungen in Alkalien und alkalischer Erden sind tiefroth gefärbt.

Sublimirt in glänzenden, gelben Nadeln und Blättchen.

Färbt Beizen nicht an.

## Anthraflavinsäure.

Die Lösungen in Alkalien und alkalischer Erden sind mehr oder weniger gelbroth gefärbt.

Ebenso.

Ebenso.

## Derivate.

## I. Tetrabromisoanthraflavinsäure.

Zur Darstellung löst man Isoanthraflavinsäure in Alkohol und lässt einen grossen Ueberschuss von Brom zutropfen. Nach wenigen Minuten erstarrt die Lösung zu einem Krystallbrei von gelben Nadeln. Sie sind in Alkohol schwer löslich, etwas leichter in Eisessig, aus welchem Lösungsmittel sie zur Reinigung umkristallisiert wurden.

Die Analyse gab folgende Werthe:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_4Br_4O_4$ .
C 30.02	30.21
H 1.18	0.71
Br 57.45	57.55.

## II. Tetrabromanthraflavinsäure.

Sie wurde auf dieselbe Weise wie die vorher beschriebene Verbindung dargestellt. Sie ist fast unlöslich in jedem der gebräuchlichen Lösungsmittel. Das Rohprodukt, ebenfalls in gelben Nadeln krystallisirend, wurde zur Entfernung etwa unangegriffener Anthraflavinsäure wiederholt mit Alkohol ausgekocht.

Eine Verbrennung ergab folgende Werthe:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_4Br_4O_4$
C 30.02	30.21
H 1.09	0.71.

## III. Diacetylisoanthraflavinsäure.

Sie entsteht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 160 bis  $180^{\circ}$  auf Isoanthraflavinsäure, und ist in Alkohol ziemlich schwer, in Eisessig leichter löslich. Aus ersterem Lösungsmittel ist sie in blossgelben, nur unter dem Mikroskop zu erkennenden Krystallen zu erhalten. Sie sintern bei  $175^{\circ}$  zusammen und schmelzen dann vollständig bei ca.  $195^{\circ}$ . Alkoholisches Kali spaltet die Acetylgruppen beim Erwärmen ab, auf Zusatz von Säuren fällt dann Isoanthraflavinsäure. Eine gewogene Menge der Acetylverbindung auf diese Weise behandelt gab an Isoanthraflavinsäure.

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6(C_2H_3O)_2O_4$
73.7 pCt.	74.0

## IV. Diacetylanthraflavinsäure.

Schon von Perkin<sup>1)</sup> dargestellt, dessen Angaben wir bestätigen können. Sie unterscheidet sich von der vorher beschriebenen Säure

<sup>1)</sup> Perkin, J. Chem. Soc. XXVI, p. 20.

durch ihre grössere Krystallisationsfähigkeit und ihren Schmelzpunkt 227°. (Perkin giebt 228—229° an).

#### V. Diäthylisoanthraflavinsäure.

Isoanthraflavinsäure wurde mit Natronlauge, Jodäthyl und etwas Alkohol als Verdünnungsmittel auf 120° erwärmt. In einigen Stunden ist die Reaction beendet. Es hat sich ein in Kalilauge unlöslicher Körper gebildet. Ein einmaliges Umkristallisiren aus Alkohol genügt, um denselben in langen, glänzenden, hellgelben Nadeln zu erhalten.

In Wasser ist der Körper ganz unlöslich. Die Löslichkeit in Alkohol und Aether ist eine geringe, grösser ist die in Eisessig oder Benzol. Concentrirtte Schwefelsäure löst den Körper ebenfalls leicht mit rothvioletter Farbe auf. Die Lösung zeigt zwei undeutlich ausgebildete Absorptionsbänder im Grün und Gelb, bei stärkerer Concentration ist auch ein Absorptionsband im Blau zu sehen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 193—194°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6(C_2H_5)_2O_4$ .
C 72.52	72.97
H 5.45	5.40.

#### VI. Diäthylanthraflavinsäure.

Auf dieselbe Weise dargestellt wie die vorhergehende Verbindung. Die Krystalle sind etwas heller gelb gefärbt. Die Eigenschaften sind im Ganzen dieselben, nur ist die Lösung in concentrirter Schwefelsäure roth gefärbt, und sie giebt ein Absorptionsband in der Grenze des Grün und Blau. Dieses Band ist viel deutlicher als das, welches Anthraflavinsäure unter derselben Bedingung giebt. Der weitere Theil des Blau's ist verdunkelt.

Der Schmelzpunkt liegt bei 232°. Beim Erkalten, auch bei schnellem, erstarrt die Substanz zu grossen, prismatischen Krystallen, eine Eigenschaft, die auch der Diäthylisoanthraflavinsäure zukommt.

Eine Verbrennung gab folgende Zahlen:

Gefunden.	Berechnet für $C_{14}H_6(C_2H_5)_2O_4$ .
C 72.72	72.97
H 5.43	5.40.

#### VII. Dimethylanthraflavinsäure.

Auf dieselbe Weise mittelst Jodmethyl dargestellt. Die Eigenschaften sind ziemlich dieselben wie die der Diäthylverbindung. Der Schmelzpunkt ist 247—248°. Nächstens werden wir einige weitere Mittheilungen über die beiden Säuren folgen lassen.

Manchester, 3. März 1876.